

PRODUCTION OF POLYLACTIC ACID RESIN EXCELLENT IN HEAT STABILITY

Patent number: JP9110967
Publication date: 1997-04-28
Inventor: KONDO YOSHIKAZU; KAJIYAMA HIROSHI; KOSEKI
HIDEKAZU
Applicant: KANEBO LTD;; SHIMADZU CORP
Classification:
- international: C08G63/06; C08G63/88; C08K5/00; C08L67/04
- european:
Application number: JP19950297659 19951020
Priority number(s): JP19950297659 19951020

Report a data error here

Abstract of JP9110967

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polylactic acid resin excellent in heat stability during molding. **SOLUTION:** A polylactic acid resin molding excellent in heat stability is obtained by washing a polylactic acid based on lactic acid with a solvent which dissolves a lactic acid monomer, a cyclic dimer and a polymerization catalyst to form a polymer having at most 1% residual monomer and at most 0.01% residual catalyst, adding at least 0.05% heat stabilizer to the polymer during molding and molding the mixture.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110967

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 G 63/06 | N L P | | C 0 8 G 63/06 | N L P |
| 63/88 | N L T | | 63/88 | N L T |
| C 0 8 K 5/00 | | | C 0 8 K 5/00 | |
| C 0 8 L 67/04 | K J T | | C 0 8 L 67/04 | K J T |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-297659 | (71) 出願人 | 000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)10月20日 | (71) 出願人 | 000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 |
| | | (72) 発明者 | 近藤 義和 山口県防府市国衙2丁目5番31号 |
| | | (72) 発明者 | 梶山 宏史 山口県防府市鐘紡町4-1 |
| | | (72) 発明者 | 小関 英一 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会 社島津製作所三条工場内 |

(54) 【発明の名称】 熱安定性に優れたポリ乳酸樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 成型時の熱安定性に優れたポリ乳酸樹脂の製造方法を提案する。

【構成】 乳酸を主成分とするポリ乳酸を、乳酸モノマー、環状2量体及び重合触媒を溶解する溶剤により洗浄処理し、ポリマー中の残存モノマー量を高々1%、残存触媒量を高々0.01%とし、成形時に熱安定剤を少なくとも0.05%添加させ成形する事を特徴とする成形時の熱安定性に優れたポリ乳酸樹脂成形物の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸を主成分とするポリ乳酸を、乳酸モノマー、環状2量体及び重合触媒を溶解する溶剤により洗浄処理し、ポリマー中の残存モノマー量を高々1%、残存触媒量を高々0.01%とし、成形時に熱安定剤を少なくとも0.05%添加させ成形する事を特徴とするポリ乳酸樹脂の製造方法。

【請求項2】 ポリ乳酸が少なくとも85重量%の乳酸成分と高々15重量%のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、或いはポリエチレン/ポリプロピレングリコールのポリアルキレングリコール成分とよりなるポリ乳酸である事を特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 乳酸成分の光学純度が少なくとも80%である事を特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 ポリ乳酸の数平均分子量が少なくとも80000である事を特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 熱安定剤が、ヒンダードフェノール系、アリールアミン系、リン系、イオウ系熱安定剤である事を特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱安定性に優れたポリ乳酸樹脂の製造方法に関する。特に、成型時の熱安定性に優れた樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微生物などにより分解される生分解性ポリマーは、環境保全の見地から近年注目されている。例えば、熔融成形可能な生分解性ポリマーとして、ポリヒドロキシブチレート(PHB)やポリカプロラクトン(PCL)が知られているが、PHBは製造コストが高過ぎるだけでなく成形品の透明度が劣り、PCLは融点が60℃と低過ぎる事が実用上の重大な問題点、障害となっている。

【0003】ポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点も170℃以上と充分な耐熱性を有し、熔融成型可能で実用上優れた生分解性ポリマーと期待されている。しかし、従来得られているポリ乳酸は、熔融成型性に劣り、しかも得られる成形品、フィルム、繊維などは強靱性が低く、脆く弱いという重大な欠点を有する。

【0004】本発明者らは、従来の欠点を補い成形材料として良好な物性と生分解性を有するポリ乳酸の製造方法を先に提案している。しかし、ポリ乳酸の成型の際に、ポリ乳酸の重合触媒や乳酸モノマー或いはオリゴマーが残存していると、加熱成型の際に解重合反応が生じ、分子量の低下や着色の原因となる。又、モノマーやオリゴマーが残存していると、成型品の物性が経時的に劣化していき、各種製品の製造及び使用に関して大きな不安定要因となっている。

【0005】本発明者らは、この原因と対策を鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目

的とする処は、加熱成型の際に解重合反応等を抑え、安定した成型品を製造し、且つ成型品の経時的な変質を抑制する為のポリ乳酸樹脂の製造方法を提案するにある。

【0006】

【問題点を解決するための手段及び作用】本発明は乳酸を主成分とするポリ乳酸を、乳酸モノマー、環状2量体及び重合触媒を溶解する溶剤により洗浄処理し、ポリマー中の残存モノマー量を高々1%、残存触媒量を高々0.01%とし、成形時に熱安定剤を少なくとも0.05%添加させ成形する事を特徴とするポリ乳酸樹脂の製造方法である。

【0007】本発明に使用する乳酸は、好ましくは乳酸成分を少なくとも85重量%、更に好ましくは99.7~90重量%、特に好ましくは99.5~92重量%である。乳酸成分が85重量%未満では、生成したポリマーの結晶化度が低すぎて、実用的な耐熱性や強度が得られず使用するのに問題がある恐れがある。

【0008】乳酸は光学活性の炭素原子を有し、L-体、D-体を有する。発酵法にて一般的に得られる物はL-体が多く、低コストで製造される。又、使用後、微生物による分解の容易さ等から、L-体の方が好ましいが、特に限定するものではない。又、L-体とD-体の混合物も使用できるが、この混合比率が大きいと、融点の低下や力学的強度の低下等、商品作りにおいて問題となる。通常、ポリ乳酸中のL-体(或いはD-体)比率は少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、更に好ましくは少なくとも90%である。

【0009】ポリ乳酸に共重合可能なモノマーとしては、乳酸の水酸基やカルボキシル基と反応する官能基を有する化合物であれば限定はしないが、好ましくは、中高分子量のポリエチレングリコール(以下PEGと略称する)、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン/プロピレン)グリコール等のポリアルキレングリコール(以下PAGと略称する)やポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンセバケート等の脂肪族ポリエステルやポリエチレングリコールセグメントやポリプロピレンセグメントを分子構造内に有するビスフェノール化合物或いはポリカプロラクトン、ポリヒバロラクトン等のポリラクトン類やカプロラクトン、ヒバロラクトン等の環状ポリエステル化合物等々の使用が可能である。末端の水酸基或いはカルボキシル基1ヶ当たりの分子量が、好ましくは分子量300以上、更に好ましくは1000以上、特に好ましくは3000~20000である。

【0010】共重合成分の共重合比率(共重合ポリマー中の重量比率)は好ましくは高々15%、更に好ましくは0.3~10%、特に好ましくは0.5~8%である。共重合比率が15%より高くなると、得られるポリ乳酸共重合物は柔軟になり融点が低下し、重合度が上がりにくくなり、実用的な強度、耐熱性を維持する事が困

難になる。ポリ乳酸或いはポリ乳酸共重合物の融点の低下は、共重合モノマーの水酸基或いはカルボキシル基1ヶ当たりの分子量が大きいほど小さくなる。従って分子量の低い共重合モノマーを使用する場合は、共重合比率をあまり高くする事は好ましくない。例えば共重合モノマーの水酸基1ヶ当たりの分子量が1000の場合、約0.3~10%、水酸基1ヶ当たりの分子量が3000の場合0.5~15%程度の共重合比率が好ましい。

【0011】ポリ乳酸の重合機構は、水酸基とカルボキシル基との酸/アルコール反応であり、両者の数が同一の場合が最も重合度は大きくなる。従って、重合系中でのカルボン酸と水酸基のモルバランスを一定にする為にPAG成分の末端水酸基と実質的に等モルのジカルボン酸成分を重合反応系に添加する事も好ましい。即ち、実質的に等モルとは、カルボン酸と水酸基のモル比を0.9~1.1、特に0.95~1.05の範囲に維持する事が好ましい。

【0012】本発明に使用するジカルボン酸成分の例として、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等、炭素原子数4~12程度の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、それらの酸無水物、酸ハロゲン化物及びそれらの酸のメタノールエステル、エチレングリコールエステルなどの低分子アルコールエステルが利用可能である。例えば、重合がある程度進んだ段階（中期又は末期）で、適当量の無水フタル酸を添加、混合して、2つの分子鎖末端の水酸基と反応せしめて、分子量を効果的に増大させることが出来る。

【0013】PAG成分とジカルボン酸は、別々に反応系に加えてもよいが、それらをあらかじめ反応（重合）せしめてポリエーテルエステルとした後、乳酸、ラクタイド及び/又はポリ乳酸と反応せしめることが出来る。この方法も、ジカルボン酸成分を重合系に添加、反応せしめる有用なものである。同じくジカルボン酸をジオールに対し過剰に配合して反応させた、カルボキシル基の多いポリエステルのオリゴマー、例えばヘキサジオール/アジピン酸のモル比を1/2、2/3、3/4などで調製したヘキサメチレンアジペートのオリゴマーも利用出来る。

【0014】本発明の共重合体には、主成分であるポリ乳酸及びPAG成分の他、第3の成分を共重合させることが出来る。PAG成分の水酸基とバランスさせるためのジカルボン酸成分を共重合することはすでに記した。その他に例えば生分解性の強化又は低減、染色性の改良などのために第3の成分を共重合することが出来る。例えば、スルホン酸基を有する化合物、例えばスルホイソフタル酸（又はその金属塩）を共重合することにより、塩基性染料で染色可能とすることが出来、アミノ基又はアミド基を有する化合物、例えばアミノ酸を共重合することにより、酸性染料で染色可能とすることが出来る。

これらの第3成分の共重合は、共重合物の融点低下をもたらす傾向があるから、融点を110℃以上に保つように注意しつつ行うことが必要である。

【0015】本発明のポリ乳酸或いはポリ乳酸共重合物の分子量は従来提案されている物に比べて格段に高く、成型品（フィルム、繊維を含む）の強靱性が優れる。成型品（フィルム、繊維を含む）の耐熱性、強靱性及び溶融時の流動性や成型の点で分子量（Mw）は、通常60000以上、好ましくは80000~300000、更に好ましくは100000~200000である。

【0016】重合反応に用いる触媒は、乳酸及びラクタイドの重合用に通常使用されるものを用いることが出来る。例えば、Na、Mgの各種アルコールとのアルコール化物、Zn、Cd、Mn、Co、Ca、Sb、Sn、Baなどの脂肪酸塩や炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、Mg、Pb、Zn、Sb、Sn、Ge等の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、或いはそれらの金属そのものを使用できるが、触媒機能はもちろん生成物に着色や副反応或いは凝集異物を形成しない等を考慮して選定する。触媒の量としては、エステルの量に対して通常 10^{-2} ~ 10^{-4} モル/モルであるが、温度や反応系より適宜選定する。もちろん上記以外のものでも、反応速度が大きく、着色や副反応の少ない優れたものであれば利用可能である。

【0017】ポリ乳酸或いはポリ乳酸共重合物の化学的な安定性や熱的な安定性の改善の為に、重合系に30ppm~0.3%程度、特に50ppm~0.1%の酸化防止剤を添加する事も好ましい。酸化防止剤を余り多量に使用すると重合を阻害する事があり、重合時は使用量を必要最小限とすることが望ましい。しかし、得られた製品の安定性を高めるために、ポリ乳酸/PAG成分共重合物の重合が進行した時点では、酸化防止剤を更に多めに例えば0.1~3%程度追加混合することが出来る。

【0018】ラクタイドを溶融重合する場合、モノマー/ポリマーの反応平衡によりモノマー（ラクタイド）の1部や低分子物（オリゴマー）が重合系中に残存する事がある。この残存モノマーや低分子量オリゴマーが最終製品（成形品、フィルム、繊維など）に存在すると、1種の可塑剤或いは加水分解のトリガーとして作用し、製品の着色等の品質を損なったり、製造工程や使用中に浸出してトラブルの原因や経時的な強度劣化の原因となる。このため重合終了時の残存低分子物（分子量500以下）は10%以下が好ましく、更に好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下、最も好ましくは1%以下である。残存モノマーや低分子物を減少するためには、重合の中〜後期に真空度を高くしてそれらを除去することや、重合開始剤（エチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコールやPEG、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類も開始剤として働く）や重

合触媒を追加、混合することにより、モノマーと反応させ残存モノマーを減少させる事も効果的である。

【0019】ポリ乳酸或いはポリ乳酸共重合体中に乳酸モノマーや乳酸の2量体或いはオリゴマーが多量に残存していると、その中の水酸基や加水分解によって発生する水酸基によりポリ乳酸やポリ乳酸共重合体の分子量が低下する事がある。又、ポリ乳酸の重合触媒が残存していると加熱溶解時に解重合反応により、分子量の低下やポリマーの着色が生じる。従って、残存乳酸モノマーや乳酸の2量体或いはオリゴマー及び重合触媒を一定量まで低減させなければならない。

【0020】残存モノマーとしては、乳酸モノマー、乳酸の環状2量体或いは乳酸の直鎖状或いは環状オリゴマーが含まれるが、それらの量は、高々1重量%、好ましくは高々0.5重量%、更に好ましくは0.1重量%である。残存モノマーが1%を超えるとポリ乳酸の物性そのもの、及び経時変化が大きく、又成型時にモノマーの発生や悪臭の発生、更には繊維中や成型品の中での異物や白化の原因ともなる。

【0021】又、残存重合触媒量は高々0.01%、好ましくは高々0.007%、更に好ましくは高々0.005%である。残存重合触媒量が0.01%を超えると、加熱成型時の分子量低下が大きくなる。

【0022】ポリ乳酸或いはポリ乳酸共重合体中に残存する乳酸モノマーや2量体、オリゴマーや重合触媒を除去する方法としては、双方に共通する溶剤にて溶解除去する事が好ましい。共通溶剤としては、例えば、ケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の炭酸エステル系溶剤或いはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が挙げられる。好ましくは、上述の溶剤に少量の塩酸、硝酸、燐酸、硫酸等の強酸や弱酸を含む混合溶剤である。尚、酸の濃度としては、通常0.001Nから1N程度で使用する方が取扱の点で好ましい。

【0023】溶解除去の方法としては、溶剤に浸漬、攪拌する方法や溶剤のシャワー中を通す方法等により行う事が出来る。次いで通風乾燥や加熱風による乾燥や真空乾燥によりポリマー中の溶剤を除去する。溶剤に浸漬時や乾燥時に、幾分加熱する事も出来るが、ポリ乳酸が溶解したり、膠着しない様に注意すべきである。又、乾燥後のポリマーには洗浄処理によって発生した微粉末が付着している事があり、使用に先立っては十分に注意を要する。好ましくは、サイクロン等にて除去する。

【0024】洗浄による上記モノマーやダイマー或いは各種のオリゴマーや触媒の除去によりポリ乳酸の耐熱性は飛躍的に改善する。耐熱性の目安として、窒素中にて10℃/分の加熱速度で加熱した場合の熱分解(例えばTG計)による試料の重量減少率が5%に達する温度

(以下Td(5%)と略記する)が、そのポリ乳酸の融点より少なくとも50℃高い事が必要である。更に好ましくは、ポリ乳酸の融点より少なくとも70℃高い事、特に好ましくは少なくとも90℃高い事である。Td(5%)がポリ乳酸の融点より50℃未満の場合は、ポリマーの流動性を上げる為に成型温度を高くすると成型時にポリ乳酸が分解しやすく、又逆にポリマーの分解を抑える為に成型温度を低くすると成型時のポリマーの粘度が高くなり過ぎ、良好な成形性や成型物が得られない。

【0025】洗浄により、残存モノマーや残存触媒の除去と同時に熱安定剤、光安定剤といった各種の安定剤も除去されて、ポリ乳酸樹脂の成形時の熱安定性が非常に低下している。従って、高重合度のポリ乳酸の成形では、ポリマーの融点から50℃以上も高い温度で溶解する事は通常行われてる。その際にポリマーの分解が生じ、モノマーの発生による糸切れやフィルムの汚染や穴あきや悪臭の発生等、品質や操作性の面で大きな問題となる。更に、成型時に発生したモノマーが生成品や繊維中に残存する場合には、成型物や繊維の経時的な物性の劣化や透明性の低下等、商品品質として決定的な欠点を有する。

【0026】従って、成型時にポリマーの熱安定剤を少なくともポリ乳酸に対して0.05重量%、好ましくは0.1重量%、更に好ましくは0.2重量%以上、1重量%以下の量となる様添加する。熱安定剤の量が0.05重量%未満では、ポリ乳酸の溶融安定性が乏しく、ポリ乳酸の分解によりモノマーや低分子化合物、オリゴマー等の発生が見られ、操作性や成型品の品質の劣化を引き起こす。更に、通常使用される耐光安定剤、流動化剤等を添加する事も好ましい事である。

【0027】本発明に使用する熱安定化剤としては、通常のポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂、或いはポリオレフィン樹脂等の成型時に使用される熱安定化剤を使用する事が出来る。例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、アリールアミン系化合物、ホスファイト系化合物、チオエステル系化合物等の熱安定剤の中から1種或いは2種以上のものを使用できる。ヒンダードフェノール系では例えば、チバガイギー社製の「イルガノックス」シリーズ、ヒンダードアミン系では同社「チヌビン」シリーズがある。又、住友化学株式会社のフェノール系酸化防止剤として「スミライザー」シリーズ等の熱安定剤が使用できる。上記以外の酸化防止剤としては、チオエーテル系などが挙げられ、又上記の安定剤の2種以上の併用も好ましいことが多い。更に、熱安定剤自身の耐熱性の点から分子量が大きく、沸点や昇華温度の高いものが好ましい。例えば分子量は好ましくは500以上、更に最も好ましくは700以上である。前述のイルガノックス1010(分子量1178)は、最も好ましい例の一つである。又、これ

らの熱安定剤と共に使用出来る光安定剤、紫外線吸収剤として「スミソープ」やホスファイト系化合物の「イルガフォス」シリーズ等が挙げられる。

【0028】本発明により製造されたポリ乳酸、或いはポリ乳酸共重合物はポリマーの熱流動性が著しく改善され、重合操作特に混合、脱気送液などが容易となり、均一で品質に優れたポリマーが得られる。又、成型に関しても熱流動性が著しく改善される為に、良好な成型品、成型操作性を得る事が出来る。

【0029】本発明の重合体には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、着色剤、帯電防止剤、離型剤その他周知の添加剤や充填剤を配合、混合することが出来る。

【0030】ポリ乳酸の重合には、各種の重合装置が使用できる。しかし、少なくとも生成ポリマーの融点以上で重合する為に、重合時間が長くなれば、前述した様に、解重合の進行により、却って重合度の低下や、着色等の原因になる。従って、好ましい重合装置としては、均一攪拌する様な縦型の攪拌槽より、むしろプラグフロー性の高い2軸混練押出機又はポリエステル等の重合等に使用される横型反応機、或いはそれに類似する攪拌及び送り機能を有する装置を用いる方が安定した品質のポリ乳酸が得られる事が出来る。

【0031】例えば、2軸混練押出機（以下2軸混練機と略記する）としては、並行して設け、同方向又は逆方向に回転する軸に、互いに噛み合うスクリュウ（送り部）、同じく噛み合う2翼又は3翼状の攪拌素子を複数（多数）取付けたもので、更にシリンダー（筒状部）には必要に応じて原料や添加剤の供給や脱気、減圧下での反応のための排気などを行うベント孔などを1個又は複数個設けた装置である。2軸混練機により、重合原料又は重合中及び重合後のポリマーは、極めて効果的に攪拌、混合、移動され、反応速度が相当早められる。

【0032】上記の混練機型重合機以外にも2つの回転軸上に、円板状又はそれに類似の攪拌素子を、互いに重なり合うように多数配した、断面が円形、長円形、それに類似した形の横型又は縦型のタンク状の反応容器も、デッドスペースが少なく、セルフクリーニング作用があり、減圧可能であるため本発明の連続重合に用いることが出来る。

【0033】本発明の重合においては、上述した1軸押出機、2軸混練機及び2軸攪拌反応機等の重合装置を複数個、多段的に組み合わせて用いることも、或いは縦型攪拌槽により第一段の重合を行い、続いて上述の横型の反応槽に投入する事も出来る。

【0034】得られたポリマーは、そのまま直ちに紡糸（直接紡糸）又はフィルム化（直接成膜）することも出来るが、一旦ペレット化した後、成型品、フィルム、及び繊維を製造することも出来る。或いは、一旦溶剤に溶解し、湿式紡糸や乾式紡糸により繊維を製造したり、フ

ィルムや紙、不織布等にコーティングや含浸させたり、エマルジョン化し微粒子を形成させたりする事が出来る。特に熔融紡糸では、本発明のポリ乳酸の成形性が良好な為に、紡糸速度3000m/分以上の高速紡糸による部分配向糸（POY）や、紡糸速度4000m/分以上での高配向糸（HOY）及び紡糸と延伸を連続して行うスピンドロー方式（SPD）、紡糸と不織布化を同時又は連続して行うスパンボンド不織布などの工程への適応性にも優れている。

【0035】

【発明の効果】本発明により得られるポリマーは、従来のポリマーに比べて加熱安定性や成型物の経時安定性が優れている。又従来のホモポリマーに比べて、著しく熔融流動性が改善され、連続した長繊維や短繊維の製造は勿論、スパンボンド不織布や各種容器、各種部品の射出成型品、フィルム・シート等にも応用可能である。又、長期間の重合においても、安定した操作性や品質を得る事が出来る。本発明のポリマーは、110℃以上の融点を有する為に、従来の生分解樹脂に比較して、極めて多くの用途に展開できたり、加工段階の問題が少ない等の特徴がある。例えば、食品容器などの成型品は、100℃の沸騰水による殺菌処理が出来ることが必要であり、そのためには融点が110℃以上、好ましくは130℃以上必要であるが、本発明のポリマーでは十分に満足する性能を持つ。同様に繊維に適用した場合でも、100℃での染色や殺菌に耐える事が出来る。

【0036】本発明において、ポリ乳酸及びそれを主成分とする共重合物の平均分子量は、試料のクロロホルム0.1%溶液のGPC（ポリスチレン標準試料により校正）分析による。又、重合物の融点は、示差熱量分析（DSC）法で測定（昇温速度10℃/min）し求める。

【0037】本発明において、部及び%は特に断らない限り重量部、重量%である。重合物の溶液粘度（相対粘度）は、試料1gをフェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）の混合溶剤100mlに溶解し、ウベローデ型粘度計にて20℃で測定したものである。

【0038】衝撃強度はV字型切込みを有する厚さ1/2インチ、幅1/4インチの試験片についてアイゾット法（ASTM D-256a）により測定する。

【0039】

【実施例】以下、実施例を示して更に詳細に本発明を説明するが、何らこれに限定されるものではない。

実施例1

十分に乾燥（水分率80ppm以下）し、あらかじめ溶解した光学純度99.8%のL-ラクタイドと、同じく乾燥溶解し、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤チバガイギー社イルガノックス1010を0.1%添加した数平均分子量4000（日本油脂#4000）のPEGとを98/2の比率で2軸混練機の原料供給部へ供給す

る。同時に、重合触媒として、ラクタイドに対し0.3%のジオクチル酸錫を添加する。2軸混練機は、直径25mmの送りスクリューと2翼形で厚さ7mmの攪拌素子を多数組み合わせたものであり、原料供給部及び2つのベント孔部には送りスクリュー、その他の部分は攪拌素子を取り付けられている。シリンダーの断面は、中央部がくびれた長円形で、温度は190℃とし、第1ベント孔より窒素ガスを供給し、第2ベント孔より排気する。2本の回転軸は同方向回転で、回転速度は、40回/minである。混練機から出たポリマーは、ギアポンプで加圧送液し20 μ mのフィルターで濾過し口径3mmのノズルより押出し、水で冷却、固化した後約3mmの長さに切断してチップを得た。2軸混練機内のポリマーの平均滞留(反応)時間は15分である。チップはやや黄色味を帯びているが透明性に優れていた。

【0040】得られたポリ乳酸の分子量は130000で残存するモノマー($M_w < 1000$)は約11%であった。該チップを5N塩酸を7%添加したアセトン溶剤にて処理し、乳酸モノマー及び残存触媒を各々0.8%、0.01%迄除去したものを成型用チップとする。

【0041】該チップに表1に示す所定量の熱安定剤を添加・混合し、35mmの単軸スクリューを有する押出機で245℃にて熔融し次いで定量ポンプ(ギアポンプ)を通して熔融ポリマーを定量送液し、孔径0.22mm、孔数25ヶの紡糸口金より紡出し、空気中で冷却し、オイリングして3000m/minの速度で巻取り半延伸糸を得た。次いでこの半延伸糸を延伸温度70℃、延伸倍率1.7倍で延伸し、緊張下150℃で熱処理し、速度800m/minで巻取って75デニール/25フィラメントの延伸糸を得た。紡糸、延伸の操作性及び糸の特性を表1に示す。

【0042】

【表1】

【0043】実施例2

実施例1のチップに表2に示す熱安定剤を各々0.3%使用して、実施例1と同様に紡糸・延伸をした。結果を表2に示す。いずれも、紡糸時のポリ乳酸の熱分解が少なく、良好な紡糸操作性や糸質を得る事が出来た。

【0044】

【表2】